



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

PAULO ALEX DA SILVA CARVALHO

**ESTUDO TEÓRICO DE SUPERFÍCIES DE
NIÓBIO**

Uberlândia - MG

2014

PAULO ALEX DA SILVA CARVALHO

ESTUDO TEÓRICO DE SUPERFÍCIES DE NIÓBIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa

Uberlândia - MG

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C331e Carvalho, Paulo Alex da Silva, 1974-
2014 Estudo teórico de superfícies de nióbio / Paulo Alex da Silva
Carvalho. - 2014.
100 f. : il.

Orientador: Roberto Hiroki Miwa.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Nióbio - Superfícies - Teses. 3. Adsorção -
Teses. I. Miwa, Roberto Hiroki. II. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Mario Sérgio Mazzoni
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

*Dedico este trabalho
à minha mãe*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Roberto Hiroki Miwa pela amizade, paciência e orientação;

Aos professores do Infis;

Aos colegas de pós-graduação;

Aos amigos do Grupo de Propriedades Eletrônicas e Magnéticas de Moléculas e Sólidos.

RESUMO

Realizamos um estudo *ab initio* da adsorção de oxigênio em superfícies Nb(110) e de nitrogênio em superfícies Nb(100) e Nb(110), para diversas coberturas variando de 1 monocamada até 0,5 monocamada. Encontramos as estruturas mais estáveis energeticamente e fizemos uma análise da geometria dessas estruturas e de sua estrutura eletrônica através de suas estruturas de bandas, de seus PDOS¹ e de imagens simuladas de STM².

Nossos cálculos foram realizados no contexto da teoria do funcional da densidade (DFT³) com a aproximação de gradiente generalizado implementada por Perdew, Burke e Enzerhof. A interação elétron-íon foi descrita através de pseudopotenciais ultrasuaves de Vanderbilt e os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos numa série de ondas planas.

Os resultados mostram diversas estruturas N/Nb(100)-(n×1), N/Nb(110)-(n×1) e O/Nb(110)-(n×1) energeticamente estáveis. Nossas simulações de STM indicam a formação de linhas brilhantes paralelas às linhas de vacância de átomos adsorvidos, dando origem a uma anisotropia na estrutura eletrônica dessas superfícies. Ou seja, o caráter metálico da superfície foi reforçada na direção paralela às linhas de vacância. Nas superfícies N/Nb(100) e O/Nb(110) a estrutura das superfícies limpas, Nb(100) e Nb(110), é apenas levemente modificada após a adsorção de nitrogênio e oxigênio, respectivamente. Já nas estruturas N/Nb(110) pudemos observar, em geral, uma forte reconstrução da superfície limpa devido à adsorção do nitrogênio.

Palavras Chave: DFT, Adsorção, Nióbio, superfícies.

¹Projected Density of States

²Scanning Tunelling Microscope

³Density Functional Theory

ABSTRACT

We conducted an *ab initio* study of the adsorption of oxygen on surfaces Nb(110) and nitrogen in surfaces Nb(100) and Nb(110), for various monolayer coverages ranging from 1 to 0.5 monolayer. We find the energetically most stable structures and made an analysis of the geometry of these structures and their electronic structure through their band structures, their PDOS⁴ and simulated STM⁵ images.

Our calculations were performed based on the density functional theory (DFT⁶) with the generalized gradient approximation implemented by Perdew, Burke and Enzerhof. The electron-ion interaction was described by Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials and Kohn-Sham orbitals were expanded in a series of plane waves.

The results show various structures N/Nb(100)-(n×1), N/Nb(110)-(n×1) and O/Nb(110)-(n×1) energetically stable. Our STM simulations indicate the formation of bright lines parallel to the lines of vacancy of adsorbed atoms, resulting in an anisotropy in the electronic structure of these surfaces. That is, the metallic character of the surface was enhanced in the direction parallel to the lines of vacancy. In N/Nb(100) and O/Nb(110) the surface structure of clean Nb (100) and Nb (110) is only slightly modified after the adsorption of nitrogen and oxygen, respectively. However in the structures N/Nb(110) we observed, in general, a strong clean surface reconstruction due to the adsorption of nitrogen.

Keywords: DFT, Adsorption, Niobium, surfaces.

⁴Projected Density of States

⁵Scanning Tunelling Microscope

⁶Density Functional Theory

Sumário

1	Introdução	16
2	Metodologia	19
2.1	A Aproximação Adiabática	19
2.2	O Princípio Variacional	21
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	21
2.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	21
2.3.2	Equações de Kohn-Sham	24
2.4	Aproximações para o Termo de Troca - Correlação, V_{XC}	27
2.5	Funções de Base	29
2.6	Pseudopotencial	31
2.6.1	Pseudopotenciais Ultrasuaves	35
2.7	Mapeamento de Pontos \vec{k} na Zona de Brillouin	38
2.8	Densidades de Estado e Imagens Simuladas de STM	40
3	Cálculos <i>Ab Initio</i>	42
3.1	Estruturas Periódicas e Supercélulas	42
3.2	Testes de Convergência e o Bulk de Nióbio	43
3.3	Modelo de Slab e Superfície Limpa de Nb(100)	45
3.4	Adsorção na Superfície Nb(100)	50
3.4.1	N/Nb(100)-(1×1)	50
3.4.2	N/Nb(100)-(2×2)	52
3.4.3	N/Nb(100)-(n×1)	56
3.5	Adsorção na Superfície Nb(110)	64
3.5.1	Nb(110) - Superfície Limpa	64
3.5.2	O/Nb(110)-(1×1)	64
3.5.3	O/Nb(110)-(2×2)	66
3.5.4	O/Nb(110)-(n×1)	70
3.5.5	N/Nb(110)-(1×1)	75
3.5.6	N/Nb(110)-(2×2)	77
3.5.7	N/Nb(110)-(n×1)	80

	8
4 Conclusão	86
A Artigo Publicado	88

Lista de Figuras

2.1	Ciclo de autoconsistência.	26
2.2	Ilustração do potencial e da função de onda reais (linhas sólidas) e do pseudopotencial e da pseudofunção de onda (linhas tracejada e ponto tracejada).	33
2.3	Função de onda radial 2p do oxigênio (linha sólida) e as correspondentes pseudofunções de norma conservada (linha pontilhada) e ultrasuave (linha tracejada).	37
2.4	Esquema de um aparelho de STM	41
3.1	(a) Supercélula cúbica que gera o cristal bcc de nióbio. (b) Supercélula romboédrica que gera o cristal bcc de nióbio. (c) Superposição das supercélulas cúbica e romboédrica.	43
3.2	Zona de Brillouin de uma rede bcc, com alguns pontos de alta simetria.	44
3.3	(a) Energia total do Nb-bulk (bcc) em função do parâmetro de rede adotado para diversos valores de M , em cálculos utilizando-se $M \times M \times M$ pontos na rede recíproca. (b) Energia total do Nb-bulk (bcc) em função do parâmetro de rede adotado para diversos valores da energia de corte.	45
3.4	Supercélula que gera a superfície Nb(100) no modelo de slab.	46
3.5	(a) Ilustração bi-dimensional mostrando 25 réplicas da supercélula destacada por linhas espessas. As áreas escuras (claras) da supercélula indicam as regiões ocupadas por átomos (vácuo). O retângulo central com arestas destacadas representa uma supercélula. (b) Modelo de slab para superfície Nb(100). Três slabs com 7 monocamadas de nióbio, com uma região de vácuo de 7 Å para cada slab.	47
3.6	Zona de Brillouin bidimensional do modelo de slab, com alguns pontos de alta simetria.	48
3.7	(a) Estrutura eletrônica e DOS do Nb-bulk e (b) da superfície limpa do Nb(100)-(1×1). Os pontos especiais são aqueles das figuras 3.2 e 3.6	49
3.8	Imagens simuladas de STM da superfície limpa Nb(100)-(1×1), (a) estados ocupados, no intervalo de $E_F - 0,03$ eV a E_F e (b) estados desocupados, no intervalo de E_F a $E_F + 0,03$ eV. As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3	49

3.9	Sítios de adsorção do nitrogênio considerados: (a) bridge, (b) top e (c) hollow. Cinza: átomos de nióbio. Amarelo: átomos de nitrogênio.	51
3.10	(a) Densidade de carga total da superfície N/Nb(100) para uma cobertura de 1 monocamada no site hollow. As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3 . (b) Densidade de carga parcial, no intervalo de $E_F - 0,03$ eV a E_F . As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3 (c) PDOS do átomo de nióbio da primeira monocamada da superfície limpa (linha ponto-tracejada) e da superfície N/Nb(100) (linha sólida). A linha tracejada indica o PDOS do átomo de nitrogênio adsorvido.	52
3.11	Imagem simulada de STM para a superfície N/Nb(100)-(1×1), estados ocupados no intervalo de $E_F - 0,03$ eV a E_F . As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3	53
3.12	Modelos estruturais e imagens simuladas de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície N/Nb(100) com uma cobertura de 0,5 monocamada. (a)-(c) N/Nb(100)-(2×2)(a) e (b)-(d) N/Nb(100)-(2×2)(b). Em (c) e (d) as densidades eletrônicas estão em e/bohr^3	54
3.13	Energia de Formação para uma cobertura de 1 monocamada (1×1) e 0,5 monocamada (2×2)(a) e (2×2)(b) em função do potencial químico do nitrogênio.	55
3.14	(a) PDOS dos átomos de N e dos átomos de nióbio da primeira monocamada da estrutura N/Nb(100)-(2×2)(a). (b) o mesmo para a estrutura N/Nb(100)-(2×2)(b)	55
3.15	Energia de formação das diversas estruturas N/Nb(100)-(n×1) em função do potencial químico do nitrogênio.	57
3.16	(a) Vista superior da estrutura N/Nb(100)-(4×1). (b) Vista lateral da estrutura N/Nb(100)-(4×1)	58
3.17	(a): Vista superior da estrutura N/Nb(100)-(5×1). (b): Vista lateral da estrutura N/Nb(100)-(5×1)	59
3.18	PDOS dos átomos da primeira monocamada da estrutura N/Nb(100)-(5×1) em função da energia.	60
3.19	(a) Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície N/Nb(100)-(5×1). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3 . (b) Estrutura de bandas eletrônicas da superfície N/Nb(100)-(5×1) ao longo das direções $\Gamma - X$ e $\Gamma - Y$	61
3.20	(a): Vista superior da estrutura N/Nb(100)-(10×1). (b): Vista lateral da estrutura N/Nb(100)-(10×1)	62

3.21	Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície N/Nb(100)-(10×1). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3	63
3.22	Imagem simulada de STM, no intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a estrutura Nb(110)-(1×1).As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3	64
3.23	Estruturas O/Nb(110)-(1×1) consideradas: (a) top, (b) bridge, (c) hollow e (d) hollow deslocado. Cinza: átomos de nióbio. Vermelho: átomos de oxigênio.	65
3.24	(a) PDOS dos átomos O adsorvidos e dos átomos Nb da primeira monocamada da estrutura O/Nb(110)-(1×1) (b) Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície O/Nb(110)-(1×1). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3 .	66
3.25	Modelos estruturais para a superfície O/Nb(110) com uma cobertura de 0,5 monocamada. (a) O/Nb(110)-(2×2)(a) e (b) O/Nb(110)-(2×2)(b). . .	67
3.26	(a) Vista superior da estrutura O/Nb(110)-(2×2)(a). (b) Vista lateral da estrutura O/Nb(110)-(2×2)(a)	68
3.27	(a) Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície O/Nb(110)-(2×2)(a). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3 (b) PDOS dos átomos O adsorvidos e dos Nb da primeira monocamada da estrutura O/Nb(110)-(2×2)(a)	68
3.28	(a) Vista superior da estrutura O/Nb(110)-(2×2). (b) Vista lateral da estrutura O/Nb(110)-(2×2)	69
3.29	Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície O/Nb(110)-(2×2). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3	70
3.30	(a) Energia de formação das estruturas com supercélulas (1×1) e (2×2) em função do potencial químico do oxigênio. (b) Energia de formação das estruturas com supercélulas (n×1) em função do potencial químico do oxigênio.	71
3.31	(a) Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície O/Nb(110)-(2×1)(a). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3 (b) Vista superior da estrutura O/Nb(110)-(3×1)	72
3.32	PDOS dos átomos O adsorvidos e dos átomos Nb da primeira monocamada da estrutura O/Nb(110)-(3×1)	73
3.33	(a) Vista superior da estrutura O/Nb(110)-(9×1). (b) Vista lateral da estrutura O/Nb(110)-(9×1)	74

3.34	a) Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície O/Nb(110)-(9×1). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3	74
3.35	Estruturas N/Nb(110)-(1×1) consideradas: (a) top, (b) bridge, (c) hollow e (d) hollow deslocado. Cinza: átomos de nióbio. Amarelo: átomos de nitrogênio.	75
3.36	PDOS do átomo de Nb da primeira monocamada da superfície limpa (linha sólida) e da superfície N/Nb(110) (linha ponto-tracejada). A linha tracejada indica o PDOS do átomo N adsorvido.	76
3.37	Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície N/Nb(110)-(1×1). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3	77
3.38	Modelos estruturais para a superfície N/Nb(110) com uma cobertura de 0,5 monocamada. (a) N/Nb(110)-(2×2)(a) e (b) N/Nb(110)-(2×2)(b).	78
3.39	(a) Vista superior da estrutura N/Nb(110)-(2×2)(b). (b) Vista lateral da estrutura N/Nb(110)-(2×2)(b)	79
3.40	Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície N/Nb(110)-(2×2)(b). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3	80
3.41	(a) Vista superior da estrutura N/Nb(110)-(2×2). (b) Vista lateral da estrutura N/Nb(110)-(2×2)	81
3.42	Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície N/Nb(110)-(2×2). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3	82
3.43	(a) Energia de formação das estruturas com supercélulas (1×1) e (2×2) em função do potencial químico do nitrogênio. (b) Energia de formação das estruturas com supercélulas (n×1) em função do potencial químico do nitrogênio	83
3.44	(a) Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície N/Nb(110)-(3×1). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3 . (b) Estrutura N/Nb(110)-(3×1)	84
3.45	(a) Vista superior da estrutura N/Nb(110)-(8×1). (b) Vista lateral da estrutura N/Nb(110)-(8×1)	85
3.46	(a) Imagem simulada de STM, para os estados ocupados dentro do intervalo $E_F - 0,03$ eV a E_F , para a superfície N/Nb(110)-(8×1). As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3 . (b) PDOS dos átomos N e Nb da primeira monocamada da estrutura N/Nb(110)-(8×1).	85

Lista de Tabelas

3.1	Distância entre as monocamadas, em angstrom, para os slabs de diferentes monocamadas	47
3.2	Distância, em angstroms, entre os N-Nb da primeira monocamada das diversas superfícies N/Nb(100)-(n×1)	57
3.3	Distância, em angstroms, entre os átomos de níobio da primeira monocamada das diversas superfícies N/Nb(100)-(n×1)	58
3.4	Distância, em angstroms, entre os N da primeira monocamada das diversas superfícies N/Nb(100)-(n×1)	59
3.5	Largura, em angstroms, da faixa de vacância de N para as diversas estruturas N/Nb(100)-(n×1)	60
3.6	Distância, em angstroms, entre os Nb da primeira monocamada das superfícies O/Nb(110)-(n×1)	70
3.7	Distância, em angstroms, entre os O-Nb da primeira monocamada das superfícies O/Nb(110)-(n×1)	71
3.8	Largura, em angstroms, da faixa de vacância de O para as estruturas O/Nb(110)-(n×1)	72
3.9	Distância, em angstroms, entre os O da primeira monocamada das superfícies O/Nb(110)-(n×1)	72
3.10	Distância, em angstroms, entre os Nb da primeira monocamada das superfícies N/Nb(110)-(n×1)	81
3.11	Distância, em angstroms, entre os N da primeira monocamada das superfícies N/Nb(110)-(n×1)	83
3.12	Distância, em angstroms, entre os N-Nb da primeira monocamada das superfícies N/Nb(110)-(n×1)	83
3.13	Largura, em angstroms, da faixa de vacância de N para as estruturas N/Nb(110)-(n×1)	84

Siglas

AE All Electrons. 34

AES Auger Electron Spectroscopy. 17, 18

APW Augmented Plane Wave. 31

bcc body-centered cubic. 9, 42–45, 48, 86

DFT Density Functional Theory. 5, 6, 18, 42–44

DOS Density of States. 40, 48

EELS Electron Energy Loss Spectroscopy. 17

fcc Face-centered cubic. 42

GGA Generalized Gradient Approximation. 27, 28

GTO Gaussian Type Orbital. 31

IBZ Irreducible Brillouin Zone. 39

LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals. 31

LDA Local Density Approximation. 27, 28

LDOS Local Density of States. 40, 41

LEED Low Energy Electron Diffraction. 17

LHC Large Hadron Collider. 16

ML Monolayer. 50

NAO Numerical Atomic Orbital. 31

OPW Orthogonalized Plane Waves. 32

PBE Perdew-Burker-Ernzerhof. 28

PDOS Projected Density of States. 5, 6, 40, 51, 54, 55, 59, 66, 71, 76, 77, 82

PS Pseudofunção. 34

STM Scanning Tunelling Microscope. 5, 6, 11, 17, 18, 40, 41, 48, 51, 54, 55, 59, 61, 64, 66–69, 71, 77–79, 81, 86

STO Slater-Type Orbital. 31

Capítulo 1

Introdução

O nióbio é um metal dúctil descoberto em 1801 por Charles Hatchett na forma de um óxido. Um ano depois Anders Ekeberg descobriu o tântalo, que tem propriedades químicas muito semelhantes ao nióbio. Ambos, tântalo e nióbio, foram descobertos na forma de óxidos e apenas em 1866 foi desenvolvido, por Marignac, um método efetivo para separação desses elementos [1]. É comumente usado em ligas metálicas com o ferro, em alguns aços inoxidáveis, com zircônio e em outras ligas de materiais não ferrosos. Essas ligas são usadas em diversas aplicações industriais, como em usinas nucleares, devido à sua baixa captura de nêutrons termais, em soldas elétricas e na produção de joias devido à sua coloração e resistência à corrosão. Além disso, o nióbio é utilizado em superligas para fabricação de componentes de motores a jato, subconjuntos de foguetes e diversos outros equipamentos que necessitem altas resistências a combustão. Quando tem sua temperatura reduzida, o nióbio manifesta características supercondutoras. Quando puro e na pressão atmosférica, tem a temperatura crítica mais alta entre os supercondutores de tipo I, 9,25 K [2]. Também é um elemento presente em supercondutores do tipo II, como em ligas de nióbio-titânio, que atingem temperaturas críticas ainda mais altas. Estes supercondutores são usados em fios para produção de eletroímãs que por sua vez são utilizados em, por exemplo, aparelhos de ressonância magnética e em aceleradores de partículas, como o grande colisor de hádrons (LHC¹). Outro composto de larga aplicação tecnológica é o nitreto de nióbio, NbN. É muito utilizado em equipamentos eletrônicos e optoeletrônicos [3, 4] e também é um material supercondutor com temperatura crítica em torno de 16 K [5, 6]. Além das propriedades supercondutoras, filmes de nitreto de nióbio apresentam propriedades químicas e mecânicas interessantes como alta dureza, alto ponto de fusão, estabilidade térmica e é quimicamente inerte [7, 8].

É interessante citar que o nióbio é um metal raro no mundo e que 98% das reservas conhecidas estão no Brasil. O país é responsável por mais de 90% do volume comercializado no planeta. As reservas brasileiras são da ordem de 8×10^8 toneladas e as maiores

¹Large Hadron Collider

jazidas se encontram em Minas Gerais (75%), Amazonas (21%) e Goiás (4%). Em Minas Gerais a produção se concentra na cidade de Araxá.

A adsorção de átomos de oxigênio e nitrogênio em superfícies de nióbio vem sendo estudada desde a década de 70. Foram realizados, por exemplo, trabalhos experimentais e teóricos sobre adsorção de nitrogênio na superfície Nb(100) [9, 10, 11], na superfície Nb(110) [12], bem como sobre adsorção de oxigênio nas superfícies Nb(100) [13, 14, 15, 16] e Nb(110) [17, 18, 19, 20, 21]. Há outros sistemas de interesse envolvendo superfícies de nióbio como, por exemplo, adsorção de enxofre na superfície Nb(100) [22], visando o desenvolvimento de um catalisador feito de compostos metal-enxofre e deposição de óxido de alumínio na superfície Nb(110) [23], visando aprimorar e proteger a condutividade do nióbio.

A adsorção de nitrogênio em superfícies Nb(100) foi caracterizada por difração de elétrons de baixa energia (LEED²) em pressões abaixo de 10^{-4} Torr e em temperaturas entre a temperatura ambiente e aproximadamente 2000°C [9] e por uma técnica combinada de LEED, espectroscopia eletrônica de Auger (AES³) e microscopia de tunelamento eletrônico (STM⁴) numa faixa de pressão de 7×10^{-8} - 7×10^{-7} mbar nas temperaturas de 620 K e 300 K [11]. Ambos os trabalhos encontraram evidências para a formação de estruturas com periodicidade (5×1) e (5×5) na superfície com nitrogênio adsorvido N-Nb(100). No trabalho mais recente, An *et al* encontraram evidências de formação de estruturas (2×2) a 320 K [11].

A adsorção de nitrogênio em superfícies Nb(110) foi caracterizada por espectroscopia de perda de energia eletrônica (EELS⁵) [12], os autores verificaram uma adsorção dissociativa de nitrogênio na temperatura de 80 K, enquanto na temperatura de 20 K as moléculas de nitrogênio sofriam uma adsorção física.

A adsorção de oxigênio em superfícies Nb(100) foi investigada por LEED em pressões abaixo de 10^{-4} Torr e em temperaturas entre a temperatura ambiente e aproximadamente 2000°C [9] e por uma técnica combinada de LEED, espectroscopia eletrônica de Auger (AES) e microscopia de tunelamento eletrônico (STM) a baixas pressões de oxigênio e nas temperaturas de 300 e 900 K [14]. Ambos os trabalhos encontraram evidências para a formação de estruturas com periodicidade (1×1) , (2×2) e (3×1) . No trabalho mais recente, de An *et al*, encontra-se também evidências para a formação de estruturas com periodicidade (4×1) [14]. Os autores interpretam as estruturas com periodicidade (1×1) e (2×2) como adsorção química e as estruturas com periodicidade (3×1) e (4×1) como crescimento epitaxial de nanocristais de NbO.

A adsorção de oxigênio em superfícies Nb(110) foi estudada através de técnicas como

²Low Energy Electron Diffraction

³Auger Electron Spectroscopy

⁴Scanning Tunelling Microscope

⁵Electron Energy Loss Spectroscopy

AES e STM [20]. Os autores observaram a formação de estruturas ordenadas de larga escala, cuja formação atribuíram à formação de camadas epitaxiais de NbO(111) no substrato de Nb(110).

Há trabalhos que se utilizam de cálculos de primeiros princípios (*ab-initio*) para estudar a adsorção de oxigênio tanto na superfície Nb(100) [13, 16] quanto na Nb(110) [17, 18, 19]. Entretanto, há uma escassez na literatura de trabalhos teóricos tratando da adsorção de nitrogênio nessas superfícies. Motivados por isso, e pela importância do nióbio e do nitreto de nióbio em diversas aplicações tecnológicas já citadas, realizamos um estudo *ab-initio* da adsorção de nitrogênio nas superfícies Nb(100) e Nb(110). Realizamos também um estudo da adsorção de oxigênio em superfícies Nb(110), visando comparar tanto com os trabalhos teóricos anteriores quanto com os resultados obtidos para a adsorção de nitrogênio.

No capítulo 2 apresentamos a metodologia utilizada no estudo *ab-initio* dessas estruturas como, por exemplo, a teoria do funcional da densidade (DFT⁶), a expansão das funções de onda em funções planas, a teoria do pseudopotencial e o mapeamento de pontos no espaço recíproco à rede do cristal. No capítulo 3 mostramos os resultados obtidos, seguidos pela conclusão.

⁶Density Functional Theory

Capítulo 2

Metodologia

O estudo da estrutura eletrônica dos materiais tem possibilitado inúmeros avanços tecnológicos. Ele é baseado nos princípios da mecânica quântica, ramo da física que descreve o comportamento de elétrons nos átomos e como esses se combinam para formar moléculas, cristais etc. A equação básica que trata sistemas de núcleos atômicos e elétrons é a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2.1)$$

Essa equação pode ser resolvida analiticamente, de modo relativamente fácil, para o átomo de hidrogênio, que contém apenas um núcleo e um elétron. À medida que o número de partículas envolvidas aumenta, se torna extremamente difícil a resolução dessa equação tanto de forma analítica quanto de forma numérica. Surgiram, portanto, diversos métodos e aproximações que tratam essas dificuldades de modo a se conseguir soluções com boa precisão. Iremos discutir algumas dessas aproximações e métodos utilizados para que os cálculos numéricos realizados nesse trabalho pudessem ser feitos.

2.1 A Aproximação Adiabática

O hamiltoniano, \hat{H} , de um sistema com M núcleos e N elétrons pode ser escrito como [24, 25]

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

onde usamos unidades atômicas, ou seja, $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$, $\mathbf{r}_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ é a distância entre o elétron i e o núcleo A , $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a distância entre os elétrons i e j , $\mathbf{r}_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ é a distância entre os núcleos A e B , M_A é a razão entre a massa do núcleo e do elétron e $Z_{A(B)}$ é o número atômico do núcleo A(B). Esse hamiltoniano

também pode ser escrito na forma

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.3)$$

onde os termos são, respectivamente, o operador energia cinética dos elétrons, o operador energia cinética dos núcleos, o operador energia potencial elétron-núcleo, o operador energia potencial elétron-elétron e o operador energia potencial núcleo-núcleo.

Os núcleos são muito mais massivos que os elétrons e, portanto, se movem muito mais lentamente. Podemos então desprezar o segundo termo, a energia cinética dos núcleos, na expressão acima e considerar o último termo, a energia de interação núcleo-núcleo, constante. Qualquer constante adicionada ao hamiltoniano não provoca nenhuma alteração nos autoestados e apenas soma esse valor constante aos autovalores. Essa é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática. Consiste, no fundo, em supor que, para uma dada posição dos núcleos, os elétrons atingem o estado fundamental bem antes que os núcleos saiam dessa posição. Portanto, à medida que os núcleos se movem, os elétrons atingem o estado fundamental, em cada configuração particular dos núcleos, “instantaneamente”. O que se fez, no fundo, foi desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico. Podemos, portanto, assumir que os núcleos estão em repouso e resolver a equação de Schrödinger para o movimento de N elétrons num campo de M cargas puntiformes (núcleos). O hamiltoniano que descreve esse movimento é chamado hamiltoniano eletrônico e é

$$\hat{H}_{elet} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.4)$$

e a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico é

$$\hat{H}_{elet} |\psi\rangle = E_{elet} |\psi\rangle. \quad (2.5)$$

A solução da equação 2.5 é a função de onda que descreve o movimento dos elétrons e que depende explicitamente das posições de cada elétron, mas depende parametricamente da posição dos núcleos. Da mesma forma, os autovalores E_{elet} dependem parametricamente da posição dos núcleos. Ou seja, ao mudarmos a posição dos núcleos tanto a função de onda eletrônica, ψ , quanto as energias, E_{elet} , mudam, mas a posição dos núcleos não entra explicitamente na função de onda ψ . A energia total deve incluir a repulsão nuclear,

$$E = E_{elet} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.6)$$

De agora em diante nos preocuparemos apenas com a solução do problema eletrônico, equação 2.5.

2.2 O Princípio Variacional

Conforme dito anteriormente a equação de Schrödinger, equação 2.5, só pode ser resolvida exatamente para casos muito simples e estamos, portanto, interessados em métodos que obtenham soluções aproximadas quando o número de elétrons for muito grande. Nesse sentido, o princípio variacional tem enorme importância para a obtenção dessas soluções aproximadas. Ele diz: dada uma função de onda normalizada, $|\phi\rangle$, o valor esperado do hamiltoniano é um limite superior para o valor exato da energia do estado fundamental. Ou seja, supondo que as funções de onda são ortonormais,

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1, \quad (2.7)$$

temos

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq E_0, \quad (2.8)$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental do sistema e a igualdade só é válida quando $|\phi\rangle$ é o próprio estado fundamental do sistema. Ou seja, para qualquer função de onda, que não seja a solução fundamental exata da equação de Schrödinger do sistema, o valor esperado de \hat{H} será sempre mais alto que a energia fundamental do sistema. Podemos, portanto, adotar uma certa função de onda, $|\phi\rangle$, que dependa de alguns parâmetros e variarmos esses parâmetros até atingirmos um mínimo para o valor esperado do hamiltoniano. Esse mínimo será nossa melhor estimativa para o valor real da energia do estado fundamental do sistema.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Ao contrário de tentar resolver a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico, uma equação que envolve $3N$ variáveis (onde N é o número de elétrons do sistema), a teoria do funcional da densidade usa apenas a densidade eletrônica do sistema, que é uma função apenas das 3 coordenadas do espaço. Suas origens remontam à teoria de Thomas-Fermi [26, 27], que surgiu no final da década de 1920. Entretanto sua versão moderna, mais bem assentada formalmente, surgiu com os artigos de Hohenberg e Kohn, em 1964 [28], e de Kohn e Sham, em 1965 [29].

2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1: o potencial externo, $v(\mathbf{r})$, que atua no sistema de elétrons, é univocamente determinado, a menos de uma constante aditiva trivial, pela densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$.

Demonstração:

Vamos assumir o oposto, ou seja, que o potencial externo não é univocamente determinado pela densidade eletrônica. Devemos, portanto, poder encontrar dois potenciais, v e v' , que levem à mesma densidade eletrônica, ρ , do sistema. Pelo princípio variacional, temos

$$E_0 < \langle \phi' | \hat{H} | \phi' \rangle = \langle \phi' | \hat{H}' | \phi' \rangle + \langle \phi' | \hat{H} - \hat{H}' | \phi' \rangle = E'_0 + \langle \phi' | \hat{V}_{en} - \hat{V}'_{en} | \phi' \rangle, \quad (2.9)$$

onde $|\phi\rangle$ é o estado fundamental do hamiltoniano \hat{H} e $|\phi'\rangle$ é o estado fundamental do hamiltoniano \hat{H}' . Tanto \hat{H} quanto \hat{H}' são dados pela expressão 2.4, onde suprimimos o subíndice *elet* por simplicidade. E_0 é a energia do estado fundamental de \hat{H} e E'_0 é a energia do estado fundamental de \hat{H}' , ou seja, $E_0 = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ e $E'_0 = \langle \phi' | \hat{H}' | \phi' \rangle$. Podemos, igualmente, fazer

$$E'_0 < \langle \phi | \hat{H}' | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{H}' - \hat{H} | \phi \rangle = E_0 + \langle \phi | \hat{V}'_{en} - \hat{V}_{en} | \phi \rangle. \quad (2.10)$$

Definimos a densidade eletrônica

$$\rho(\vec{r}) = \langle \phi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \phi \rangle = N \int \dots \int \phi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \phi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.11)$$

e

$$\hat{V}_{en} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i), \quad (2.12)$$

com $v(\vec{r}_i)$ definido de acordo com as equações 2.3 e 2.2. Portanto,

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{V}_{en} | \phi \rangle &= \langle \phi | \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) | \phi \rangle \\ &= N \int \dots \int \phi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r d^3r_2 \dots d^3r_N \\ &= \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Usando a relação acima as equações 2.9 e 2.10 se tornam, respectivamente

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d^3r \quad (2.14)$$

e

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] d^3r. \quad (2.15)$$

Somando as duas equações acima, obtemos

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.16)$$

que é um absurdo. Logo, não há dois potenciais externos que difiram por mais de uma constante aditiva capazes de produzir a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental. Sendo assim $v(\mathbf{r})$ é univocamente (a menos da constante aditiva) determinado pela densidade eletrônica no estado fundamental. Logo, o hamiltoniano do sistema, 2.4, é também univocamente determinado por essa densidade. A partir do hamiltoniano obtemos $|\psi\rangle$, o estado fundamental. Com $|\psi\rangle$ obtemos todos os observáveis físicos. Portanto a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, fornece todos os observáveis físicos do sistema. Assim, todos os observáveis, incluindo a energia total, são funcionais da densidade eletrônica do sistema. Para a energia, $E = E[\rho]$.

Teorema 2: a energia do estado fundamental, $E_0[\rho]$, é mínima para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ exata.

Demonstração:

A energia de um certo estado $|\phi\rangle$ é o valor esperado do hamiltoniano, ou seja,

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r, \quad (2.17)$$

onde o segundo termo vem da equação 2.13 e o primeiro,

$$F[\rho] = \langle \phi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \phi[\rho] \rangle, \quad (2.18)$$

é um funcional universal, válido para qualquer sistema de N elétrons, independente do potencial externo. Assumindo que $\rho_0(\vec{r})$ seja a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental e lembrando que a função de onda é univocamente determinada pela densidade eletrônica, temos, usando o princípio variacional:

$$E[\phi_0] < E[\phi], \quad (2.19)$$

$$\langle \phi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \phi_0 \rangle + \langle \phi_0 | \hat{V}_{en} | \phi_0 \rangle < \langle \phi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{V}_{en} | \phi \rangle, \quad (2.20)$$

$$F[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})d^3r < F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r, \quad (2.21)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.22)$$

Esse teorema é análogo ao princípio variacional. Enquanto o princípio variacional diz que o valor esperado do hamiltoniano será mínimo quando calculado no estado fundamental do sistema, ou seja, usa a função de onda que minimiza a energia como a grandeza a ser encontrada e que determina todas as características do sistema, o segundo teorema

de Hohenberg-Kohn estabelece que a energia será mínima quando a densidade for a densidade eletrônica exata do estado fundamental. Ou seja, a grandeza a ser encontrada e que determinará todas as características do sistema é, agora, a densidade eletrônica do estado fundamental, que minimiza a energia total do sistema.

2.3.2 Equações de Kohn-Sham

A abordagem de Kohn-Sham consiste em substituir o sistema de elétrons interagentes por um sistema de elétrons não interagentes, supondo que esse tenha a mesma densidade eletrônica do sistema original. Isso leva a equações de partículas independentes que podem ser, a princípio, resolvidas exatamente [29, 30, 31, 32].

O funcional universal, dado pela equação 2.18, pode ser escrito como

$$F(\rho) = T_R(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho), \quad (2.23)$$

onde

$$V_H(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.24)$$

é a energia de auto-interação da densidade $\rho(\vec{r})$ tratada como uma densidade de carga clássica. $V_H(\rho)$ é conhecido como termo de Hartree, porque se desprezarmos os efeitos de correlação e troca e mantivermos apenas esse termo cairemos na aproximação de Hartree. $T_R(\rho)$ é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes e V_{XC} contém os efeitos não clássicos da interação eletrônica, ou seja, os efeitos de troca e correlação. Considerando-se que a energia cinética do sistema original difere da energia cinética do sistema não interagente, o termo V_{XC} deve conter, também, uma correção cinética. Podemos agora escrever a energia total como

$$E[\rho] = T_R[\rho] + V_{en}[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho], \quad (2.25)$$

onde

$$V_{en}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r, \quad (2.26)$$

conforme visto na equação 2.13.

Precisamos encontrar a densidade $\rho(\vec{r})$ que minimiza a energia dada na equação 2.25. Usamos o princípio variacional com o vínculo de que $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$. Como há um vínculo na densidade devemos usar o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Na densidade que fornece a energia mínima devemos ter

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left\{ \int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right\} \right\} = 0, \quad (2.27)$$

ou

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left\{ \int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right\} \right\} = 0. \quad (2.28)$$

Aplicando a derivada funcional acima e usando a expressão 2.25 obtemos a seguinte equação de Euler

$$\frac{\delta T_R}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) - \mu = 0, \quad (2.29)$$

onde $v(\vec{r})$ é dado pela expressão 2.13, $v_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ e $v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{XC}}{\delta\rho}$. Para um sistema de partículas não interagentes a expressão acima se reduziria a

$$\frac{\delta T_R}{\delta\rho} + v(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (2.30)$$

Porém se na expressão 2.29 definirmos

$$v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}), \quad (2.31)$$

ela se torna

$$\frac{\delta T_R}{\delta\rho} + v_{KS}(\vec{r}) - \mu = 0 \quad (2.32)$$

e temos para o sistema de partículas interagentes uma equação de Euler similar à que tínhamos para o sistema não interagente. A única diferença é a troca de $v(\vec{r})$ por $v_{KS}(\vec{r})$. Podemos imaginar $v_{KS}(\vec{r})$ como sendo um potencial efetivo ao qual os elétrons estão submetidos. O sistema de elétrons interagentes submetidos a um potencial externo, um potencial de Hartree e um potencial de troca-correlação pode ser trocado por um sistema de elétrons não interagentes submetidos a um potencial efetivo $v_{KS}(\vec{r})$.

Um sistema de elétrons não interagentes tem o hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{KS}(\vec{r}_i) \right], \quad (2.33)$$

e seus autoestados de energia são determinantes de Slater de orbitais de partículas independentes, $\varphi_i(\vec{r})$, que obedecem à seguinte equação de Schrödinger:

$$\hat{H}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (2.34)$$

onde

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}). \quad (2.35)$$

A densidade eletrônica do sistema pode ser obtida a partir dos orbitais

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.36)$$

onde a soma se dá nos N orbitais com autovalores de energia mais baixos. Os orbitais $\varphi_i(\vec{r})$ são chamados orbitais de Kohn-Sham e as equações 2.34 e 2.36 são chamadas equações de Kohn-Sham.

A densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, depende dos orbitais de Kohn-Sham, $\varphi_i(\vec{r})$. Mas o potencial de Kohn-Sham, $v_{KS}(\vec{r})$, e, portanto, o hamiltoniano de Kohn-Sham, \hat{H}_{KS} , dependem da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. A resolução das equações de Kohn-Sham é, portanto, um problema não linear. Na prática, adota-se um método autoconsistente, ou seja, adota-se um valor para a densidade, $\rho(\vec{r})$, e a partir desta calcula-se o potencial de Kohn-Sham, $v_{KS}(\vec{r})$. Com esse potencial, resolve-se a equação 2.34. Usando-se a equação 2.36 calcula-se a nova densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. Compara-se essa nova densidade com aquela usada para calcular o potencial de Kohn-Sham, $v_{KS}(\vec{r})$. Se elas forem iguais, atingiu-se a autoconsistência e encontrou-se a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema. Na prática utiliza-se um critério de convergência, ou seja, se a diferença entre a nova densidade e a antiga for menor que um limite previamente estabelecido, considera-se que a autoconsistência foi atingida. A figura 2.1 mostra um esquema para esse processo.

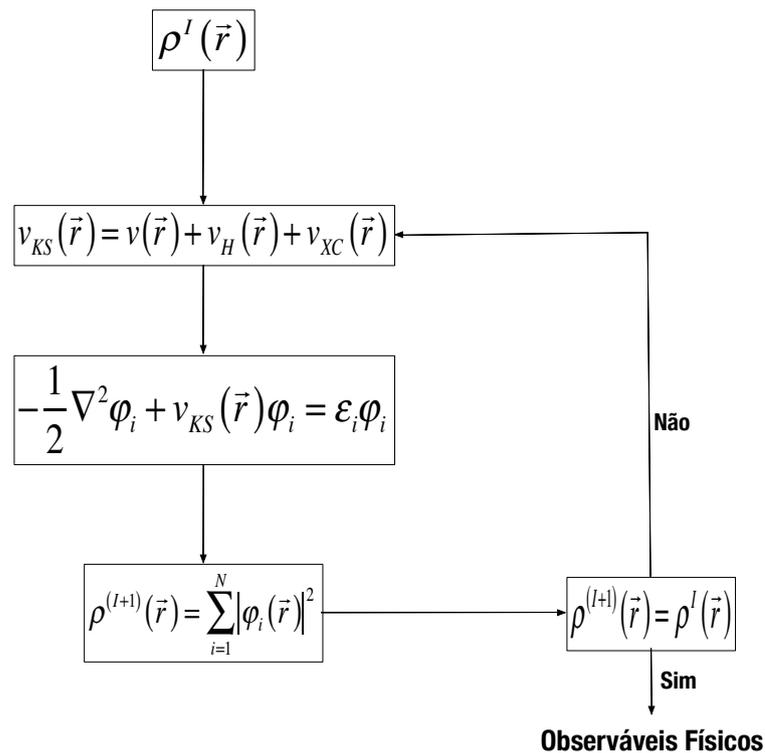


Figura 2.1: Ciclo de autoconsistência.

2.4 Aproximações para o Termo de Troca - Correlação, V_{XC}

Para se resolver as equações de Kohn-Sham é necessário se calcular o potencial v_{KS} para cada densidade eletrônica utilizada nos passos dos cálculos autoconsistentes. Entretanto, o potencial de Kohn-Sham, v_{KS} , é a soma de três termos,

$$v_{KS} = \frac{\delta V_{en}}{\delta \rho} + \frac{\delta V_H}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta \rho}, \quad (2.37)$$

e o funcional $V_{XC}[\rho]$ não tem sua forma funcional explícita conhecida. É necessário, portanto, adotar algum tipo de aproximação para esse funcional. As aproximações mais comuns são a Aproximação de Densidade Local (LDA¹) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA²). A LDA é a aproximação mais simples para o funcional de troca-correlação, $V_{XC}[\rho]$, e foi proposta por Kohn e Sham no mesmo artigo em que surgem as equações de Kohn-Sham [29]. Nessa aproximação assume-se que o potencial de troca-correlação é uma integral em todo o espaço, onde a energia por elétron em cada ponto é a mesma de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade do gás de elétrons original naquele ponto. Portanto,

$$V_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^H[\rho] d^3r \quad (2.38)$$

e

$$v_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}^H[\rho] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^H}{\partial \rho}. \quad (2.39)$$

Para obtermos o funcional $V_{XC}^{LDA}(\vec{r})$ e o potencial v_{XC}^{LDA} precisamos da energia de troca-correlação do gás homogêneo em função da densidade, $\varepsilon_{XC}^H[\rho]$. Essa energia pode ser separada em dois termos:

$$\varepsilon_{XC}^H[\rho] = \varepsilon_X^H[\rho] + \varepsilon_C^H[\rho], \quad (2.40)$$

onde $\varepsilon_X[\rho]$ é a energia de troca e $\varepsilon_C[\rho]$ é a energia de correlação do sistema homogêneo. A energia de troca é dada por uma forma analítica simples [33],

$$\varepsilon_X^H[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3}. \quad (2.41)$$

A energia de correlação, $\varepsilon_C^H[\rho]$, é muito complexa e não pode ser obtida analiticamente, entretanto ela foi obtida com boa acurácia através de métodos de Monte Carlo [33].

¹Local Density Approximation

²Generalized Gradient Approximation

Espera-se que a LDA seja uma aproximação melhor para sólidos parecidos com um gás homogêneo de elétrons, como metais com elétrons praticamente livres, do que para sistemas muito inhomogêneos, como átomos onde a densidade deve ir continuamente a zero fora do átomo. Nesses casos, onde a densidade eletrônica não é muito uniforme, um caminho natural é fazer uma expansão da densidade em termos do gradiente. Aproximações desse tipo são as chamadas Aproximações de Gradiente Generalizado (GGA):

$$V_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) d^3r. \quad (2.42)$$

O funcional de troca-correlação é dado agora em termos da densidade eletrônica e do gradiente da densidade eletrônica

Uma das aproximações mais utilizadas atualmente, e que foi usada nesse trabalho, é aquela proposta por Perdew, Burkner e Ernzerhof, (PBE³) [34]. O funcional PBE consiste numa correção para o potencial de correlação, $V_C[\rho]$, e numa outra para o potencial de troca $V_X[\rho]$. O novo potencial de correlação é

$$V_C^{PBE}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_C^H + H(\rho, \varsigma, t)] d^3r, \quad (2.43)$$

onde

$$H[\rho, \varsigma, t] = (e^2/a_0) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.44)$$

com $a_0 = \hbar^2/me^2$, $\beta = 0,066725$ e $\gamma = 0,031091$. $t = |\nabla\rho(\vec{r})|/(2\phi k_s \rho)$ é um gradiente adimensional da densidade, k_s é o número de onda de Thomas-Fermi, e ϕ é um fator de escala de spin [34]. A função A tem a forma

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[e^{-\varepsilon_C^H/(\gamma\phi^3 e^2/a_0)} - 1 \right]^{-1}. \quad (2.45)$$

O novo potencial de troca é

$$V_X^{PBE} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^H F_X(s) d^3r. \quad (2.46)$$

$F_X(s)$ nessa expressão é

$$F_X(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k}, \quad (2.47)$$

onde $s = |\nabla\rho(\vec{r})|/2k_F\rho$ é um gradiente adimensional da densidade, k_F é o vetor de onda de Fermi, $k = 0,804$ e $\mu = 0,21951$ [34].

³Perdew-Burker-Ernzerhof

2.5 Funções de Base

Para resolver a equação de Kohn-Sham, ou seja, encontrar seus autovalores e autovetores, é necessário escolher uma representação matemática dos orbitais de Kohn-Sham. O que se faz é expandir os orbitais de Kohn-Sham, $\varphi(\vec{r})$, em um conjunto base de funções, $\phi_j(\vec{r})$. Ou seja, os orbitais de Kohn-Sham são dados como uma combinação linear das funções da base,

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M C_j \phi_j(\vec{r}). \quad (2.48)$$

No caso de um sistema periódico, como um cristal, os orbitais devem satisfazer o teorema de Bloch, ou seja,

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.49)$$

com $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ tendo a periodicidade da rede cristalina, ou seja, $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_i)$, onde \vec{a}_i é um vetor qualquer da rede. Portanto, devido a essa periodicidade, $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ pode ser escrito como uma combinação de funções de onda planas (série de Fourier),

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}=0}^{\infty} C_{\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.50)$$

onde os vetores \vec{G} são vetores da rede recíproca do cristal. Os orbitais de Kohn-Sham se tornam, portanto,

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}=0}^{\infty} C_{\vec{k}+\vec{G}} \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}}, \quad (2.51)$$

onde introduzimos um fator de normalização da onda plana, $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$, onde Ω é o volume da célula primitiva da rede direta do cristal. Ou seja, os orbitais de Kohn-Sham estão sendo expandidos num conjunto base de ondas planas onde os valores permitidos para \vec{G} são os vetores da rede recíproca do cristal.

Vamos usar, agora, a notação $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \varphi_{\vec{k}} \rangle$ e a base de ondas planas, $|\vec{q}\rangle$, tal que $\langle \vec{r} | \vec{q} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$. Aplicando o operador de Kohn-Sham, equação 2.35, no estado $|\varphi_{\vec{k}}\rangle$ e aplicando $\langle \vec{q}_0 |$ à esquerda, temos que

$$\langle \vec{q}_0 | \hat{H}_{KS} | \varphi_{\vec{k}} \rangle = \langle \vec{q}_0 | \varepsilon | \varphi_{\vec{k}} \rangle. \quad (2.52)$$

Fazendo a substituição $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}$ e usando a ortonormalização das funções de onda planas,

$$\langle \vec{q}_0 | \vec{q} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(\vec{q}-\vec{q}_0)\cdot\vec{r}} d^3r = \delta_{\vec{q}_0,\vec{q}}, \quad (2.53)$$

obtemos

$$\sum_{\vec{G}=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2} q^2 C_{\vec{q}} \delta_{\vec{q}, \vec{q}_0} + C_{\vec{q}} v_{KS}(\vec{q}_0 - \vec{q}) \right) = \varepsilon C_{\vec{q}_0}, \quad (2.54)$$

onde usamos a transformada de Fourier do potencial de Kohn-Sham,

$$v_{KS}(q) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} v_{KS}(\vec{r}) e^{-i(\vec{q}\cdot\vec{r})} d^3r. \quad (2.55)$$

\vec{q}_0 é arbitrário e podemos, portanto, fazer $\vec{q}_0 = \vec{k} + \vec{G}_0$ e substituímos $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}$ na expressão acima para obtermos

$$\sum_{\vec{G}=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 C_{\vec{k}+\vec{G}} \delta_{(\vec{k}+\vec{G}), (\vec{k}+\vec{G}_0)} + C_{\vec{k}+\vec{G}} v_{KS}(\vec{G} - \vec{G}_0) \right] = \varepsilon C_{\vec{k}+\vec{G}_0}, \quad (2.56)$$

que é uma equação matricial. Podemos encontrar seus autovalores e autovetores diagonalizando essa matriz. Assim encontraremos os autovalores de Kohn-Sham, ε , e os $C_{\vec{k}+\vec{G}}$, através dos quais obtemos os orbitais de Kohn-Sham pela equação 2.51.

Entretanto, a matriz acima tem dimensão infinita e, na prática, precisamos limitar o número de ondas planas usadas na expansão 2.51. Ela é, portanto, truncada em algum valor de \vec{G} . Os valores dos coeficientes $C_{\vec{k}+\vec{G}}$ caem à medida que $|\vec{k} + \vec{G}|$ aumenta, portanto truncar a expansão não causa um erro muito grande desde que se escolha bem em qual valor de \vec{G} truncá-la. Para sólidos cristalinos o potencial nas regiões intersticiais é aproximadamente constante, onde as soluções da equação de Schrödinger são ondas planas, de modo que poderíamos esperar que fosse necessário um pequeno número de ondas planas na expansão 2.51. Entretanto, próximo aos núcleos atômicos o potencial varia bastante, de modo que precisamos de vários termos na expansão. A expansão é truncada se escolhendo uma energia de corte, E_{corte} , tal que

$$|\vec{k} + \vec{G}|^2 = E_{corte}. \quad (2.57)$$

Esse truncamento da expansão leva a erros na energia total e nas outras grandezas físicas calculadas a partir da densidade eletrônica encontrada no cálculo autoconsistente. A magnitude desse erro pode ser controlada aumentando a energia de corte.

Uma série de Fourier truncada tem o inconveniente de não conseguir representar funções que variam muito rapidamente no espaço. Assim introduzir um corte em \vec{G} produz uma perda de informação em pequenas distâncias no espaço real.

O potencial nuclear $1/r$ faz com que as funções de onda dos elétrons mais internos, elétrons de caroço, exibam picos acentuados próximos aos núcleos, e com que a função de onda dos elétrons de valência tenha $n - 1$ nós, onde n é o número quântico principal [35] [36]. Isso faz com que o número de ondas planas na expansão 2.51 necessárias para

reproduzir essas funções seja muito alto. Para se evitar isso o potencial elétron-núcleo utilizado não é o potencial verdadeiro, de Coulomb, e sim um chamado pseudopotencial. Nele, elétrons de caroço são eliminados, assim como os nós das funções de onda dos elétrons de valência, de modo que o número de termos necessários na expansão 2.51 diminui bastante.

Existem outras escolhas possíveis, além das ondas planas, para as funções da base, $\phi_j(\vec{r})$, onde os orbitais de Kohn-Sham são expandidos, 2.48. Um método bastante difundido também é a expansão em orbitais atômicos ou Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO⁴) onde as funções da base, $\phi_j(\vec{r})$, são orbitais atômicos cuja parte angular é dada pelos esféricos harmônicos, $Y_l^m(\theta, \varphi)$, e a parte radial têm diversas propostas diferentes, como a parte radial da função de onda do átomo de hidrogênio, escolha natural, mas que se revelou de tratamento prático muito difícil devido à dificuldade de se resolver certas integrais. Outras escolhas foram funções exponenciais que geram os chamados Orbitais Tipo-Slater (STO⁵) e funções gaussianas que geram os chamados Orbitais Tipo-Gaussiano (GTO⁶). Há também a possibilidade de se utilizar Orbitais Atômicos Numéricos (NAO⁷). Enquanto a expansão em ondas planas é uma escolha natural no caso de sólidos cristalinos onde a função de onda é deslocalizada, esses orbitais localizados são escolhas naturais quando as funções de onda dos elétrons são localizadas, ou seja, quando se quer descrever, por exemplo, átomos ou moléculas isolados. Entretanto, mesmo no caso de funções de onda localizadas, a expansão em ondas planas pode ser usada e pode apresentar bons resultados.

2.6 Pseudopotencial

Conforme citado na seção anterior, o fato das funções de onda dos elétrons oscilarem bastante, em especial para os elétrons de caroço, faz com que a série de Fourier dos orbitais de Kohn-Sham, equação 2.51, tenha que reter muitos termos para conseguir reproduzir essas oscilações. Entretanto, elétrons de caroço não desempenham papel muito relevante nas ligações químicas e em outras características físicas dos materiais. Essas propriedades estão mais diretamente relacionadas com os elétrons de valência. Desde o início dos cálculos autoconsistentes, diversas formas de tratar esse problema foram desenvolvidas. Uma delas é o método de ondas planas aumentadas (APW⁸), desenvolvido por Slater [37], onde se supõe que o potencial periódico tem simetria esférica, em regiões esféricas que contém os átomos, e que seja constante fora dessa região. A função de onda é expandida, nessa região esférica, em harmônicos esféricos e soluções radiais da equação de Schrödinger.

⁴Linear Combination of Atomic Orbitals

⁵Slater-Type Orbital

⁶Gaussian Type Orbital

⁷Numerical Atomic Orbital

⁸Augmented Plane Wave

Fora dessa região, é expandida em ondas planas. Uma dificuldade do método é garantir a continuidade dessas funções na região de fronteira. Outro método é o de ondas planas ortogonalizadas (OPW⁹), proposto por Herring [38], que consiste em construir as funções de onda dos elétrons de valência como uma combinação linear de funções de onda de caroço e ondas planas. Essas funções de onda de elétrons de valência são construídas de forma a serem ortogonais às funções de onda de caroço. A região onde a função oscila muito, ou seja próximo ao caroço, é dada pela função de onda de caroço e, portanto, a região mais suave requer um número menor de ondas planas para ser representada.

Philips e Kleinman, inspirados no método OPW, realizaram o trabalho que pode ser considerado o início da moderna teoria do pseudopotencial [39]. Eles mostraram que se pode construir uma pseudofunção para os elétrons de valência que não é ortogonal aos estados de caroço. Se as soluções exatas da equação de Schrödinger forem $|\psi_v\rangle$, para os elétrons de valência, e $|\psi_c\rangle$, para os elétrons de caroço, podemos escrever os orbitais de valência como uma combinação linear de uma função suave, o pseudo-orbital de valência, $|\varphi_v\rangle$, com os orbitais de caroço,

$$|\psi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle, \quad (2.58)$$

onde $\alpha_{cv} = -\langle \psi_c | \varphi_v \rangle$, para garantir a ortogonalidade entre os estados exatos de valência, $|\psi_v\rangle$, e de caroço, $|\psi_c\rangle$. Ou seja, a pseudofunção de valência, $|\varphi_v\rangle$, não é ortogonal aos estados de caroço, $|\psi_c\rangle$. Aplicando o operador hamiltoniano na equação 2.58 e lembrando que $\hat{H} |\psi_n\rangle = \varepsilon_n |\psi_n\rangle$, com $n = c, v$, temos

$$\hat{H} |\varphi_v\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v\rangle + \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \varphi_v \rangle, \quad (2.59)$$

ou

$$\left(\hat{H} - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \right) |\varphi_v\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v\rangle, \quad (2.60)$$

lembrando que o hamiltoniano de um sistema de elétrons não interagentes é $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, onde \hat{T} é a energia cinética e \hat{V} é o potencial nuclear Z/r . Se definirmos um pseudo-hamiltoniano, \hat{H}_{PS} , e um pseudopotencial, \hat{V}_{PS} , a pseudofunção, $|\varphi_v\rangle$, vai obedecer a seguinte equação de Schrödinger:

$$\hat{H}_{PS} |\varphi_v\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v\rangle; \quad (2.61)$$

onde

$$\hat{H}_{PS} = \hat{T} + \hat{V}_{PS} = \hat{T} + \hat{V} - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|. \quad (2.62)$$

⁹Orthogonalized Plane Waves

Na expressão 2.62 acima já introduzimos o pseudopotencial,

$$\hat{V}_{PS} = \hat{V} - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|. \quad (2.63)$$

Note que, a uma certa distância do caroço o pseudopotencial se torna o potencial coulombiano, uma vez que as funções de onda dos elétrons de caroço, $|\psi_c\rangle$, já terão ido a zero. Além disso, como o segundo termo é repulsivo ($\varepsilon_c < \varepsilon_v$), o pseudopotencial é mais fraco que o potencial coulombiano. Isso reflete o fato de que os elétrons de valência “enxergam” o potencial coulombiano *blindado* pelos elétrons de caroço. Isso implica que a pseudofunção de onda dos elétrons de valência, $|\varphi_v\rangle$, será muito mais suave que a função de onda exata, $|\psi_v\rangle$, na região do caroço, conforme ilustrado na figura 2.2 (retirada da referência [35]). Nesta figura, r_c é o chamado raio de corte, ou seja, a distância ao núcleo

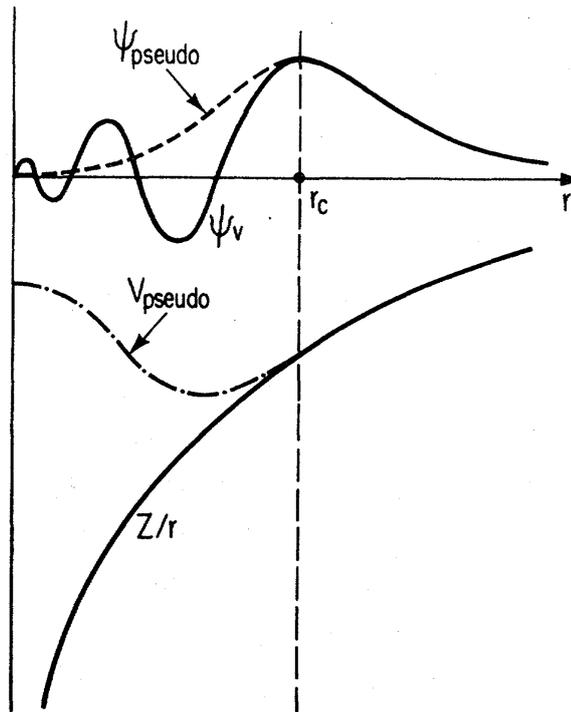


Figura 2.2: Ilustração do potencial e da função de onda reais (linhas sólidas) e do pseudopotencial e da pseudofunção de onda (linhas tracejada e ponto tracejada).

a partir da qual a pseudo-função e o pseudopotencial coincidem com os valores exatos. Note também, na figura, que, na região de caroço, o pseudopotencial é bem mais fraco que o potencial coulombiano e a pseudofunção é suave e não oscila, ao contrário da função de onda real.

A maioria dos pseudopotenciais é construída de forma a satisfazer as seguintes condições:

- As pseudofunções de onda devem coincidir com a verdadeira função de onda acima

de um determinado raio de corte, r_c , ou seja

$$R_l^{PS}(r) = R_l^{AE}(r), \quad \text{para } r > r_c \quad (2.64)$$

onde o índice PS¹⁰ se refere à pseudofunção e AE¹¹ à função verdadeira (AE vem de cálculos com *all electrons*, que veremos em seguida).

- As pseudofunções não devem conter nós, devem ser suaves.
- Os autovalores das pseudofunções devem ser iguais aos autovalores das funções exatas,

$$\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_l^{AE}. \quad (2.65)$$

- As pseudofunções de onda devem ter a mesma norma que as verdadeiras funções de onda, ou seja,

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr. \quad (2.66)$$

Pseudopotenciais que satisfazem as condições acima são chamados de pseudopotenciais de norma conservada. O menor valor possível para o raio de corte, r_c , é dado pela localização do nó mais externo da função de onda verdadeira. Para raios de corte próximos a esse valor mínimo, o pseudopotencial será bastante realístico, mas muito forte. Para raios de corte maiores, o pseudopotencial será mais fraco, mas poderá se tornar pouco realístico. Um pseudopotencial mais fraco leva a uma convergência mais rápida em cálculos com base de ondas planas.

Para se obter o pseudopotencial o procedimento é resolver, autoconsistentemente, a equação radial de Kohn-Sham para o átomo livre, levando em conta todos os elétrons (esse cálculo é chamado de cálculo com todos os elétrons) [36, 40],

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{ks}^{AE}[\rho^{AE}](r) \right] r R_{nl}^{AE}(r) = \varepsilon_l^{AE} r R_{nl}^{AE}(r), \quad (2.67)$$

onde o potencial de Kohn-Sham, v_{KS}^{AE} , é

$$v_{ks}^{AE}[\rho^{AE}](r) = -\frac{Z}{r} + v_H[\rho^{AE}](r) + v_{XC}[\rho^{AE}](r). \quad (2.68)$$

Z é o número atômico do núcleo, $\rho(r)$ é a soma das densidades eletrônicas para estados ocupados, v_H é o potencial de Hartree e v_{XC} é o potencial de troca-correlação. Uma vez obtida a solução, constrói-se a pseudofunção. Sua forma na região $r < r_c$ deve ser previamente definida e existem diversas prescrições para tanto. Após obtida a pseudofunção,

¹⁰Pseudofunção

¹¹All Electrons

obtém-se o pseudopotencial blindado invertendo-se a equação 2.67,

$$v_{l,(scr)}^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)]. \quad (2.69)$$

A inversão sempre pode ser feita devido à condição de que se tenha uma pseudofunção sem nós. O pseudopotencial é obtido subtraindo-se os potenciais de Hartree e de troca-correlação para os elétrons de valência,

$$v_l^{PS}(r) = v_{scr}^{PS}(r) - v_H[\rho_v](r) - v_{XC}[\rho_v](r) \quad (2.70)$$

onde

$$\rho_v(r) = \sum_{l,m} |rR_l^{PS}(r)|^2. \quad (2.71)$$

2.6.1 Pseudopotenciais Ultrasuaves

O pseudopotencial da equação 2.63 age de forma diferente em funções de onda de momento angulares diferentes. A forma mais geral para um pseudopotencial desse tipo é [36]

$$\hat{V}_{PS} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_{PS}^l(r) |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.72)$$

onde $\langle \vec{r} | lm \rangle = Y_{lm}(\theta, \varphi)$ são os esféricos harmônicos e $v_{PS}^l(r)$ é o pseudopotencial correspondente ao componente angular l . Esse potencial é um operador não local, porque age de forma diferente nas componentes angulares da função de onda. Entretanto ele é um operador local se considerarmos apenas a coordenada radial, r . Operadores desse tipo são chamados de semi-local e o pseudopotencial é um pseudopotencial semi-local. Se se constrói um pseudopotencial de modo que $v_{PS}^l(r)$ é o mesmo para todas as componentes l , temos um pseudopotencial local.

O pseudopotencial pode ser construído como a soma de uma parte local, que coincide com o potencial real fora do caroço, e uma parte não-local, que é nula fora do caroço,

$$\begin{aligned} \hat{V}_{PS} &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_{PS}^{loc}(r) |lm\rangle \langle lm| + \sum_{l=0}^{lmax} \sum_{m=-l}^l [v_{PS}^l - v_{PS}^{loc}(r)](r) |lm\rangle \langle lm| \\ &= v_{PS}^{loc}(r) \hat{I} + \Delta \hat{V}_{PS}^l, \end{aligned} \quad (2.73)$$

onde

$$\Delta \hat{V}_{PS}^l = \sum_{l=0}^{lmax} \sum_{m=-l}^l [\Delta v_{PS}^l](r) |lm\rangle \langle lm|. \quad (2.74)$$

Cálculos de estrutura eletrônica envolvem cálculos de elementos de matriz de \hat{V}_{PS} entre

estados $|\varphi_i\rangle$ e $|\varphi_j\rangle$,

$$\langle \varphi_i | \hat{V}_{PS} | \varphi_j \rangle = v_{PS}^{loc}(i) \delta_{ij} + \sum_{l=0}^{lmax} \sum_{m=-l}^l \int \varphi_i^*(\vec{r}) Y_{lm}(\hat{r}) \Delta v_{PS}^l Y_{lm}^*(\hat{r}') \varphi_j(\vec{r}') d^3r d^3r'. \quad (2.75)$$

Kleinman e Bylander propuseram uma modificação no segundo termo da expressão 2.73 impondo a condição de que a ação desse termo nas pseudofunções fosse a mesma do termo original [39, 36, 33],

$$\hat{V}_{PS} = v_{PS}^{loc}(r) \hat{I} + \Delta \hat{V}_{sep}^l, \quad (2.76)$$

onde

$$\Delta \hat{V}_{sep}^l = \sum_{l=0}^{lmax} \sum_{m=-l}^l \frac{|\Delta \hat{V}_{PS}^l \varphi_{lm}\rangle \langle \varphi_{lm} \Delta \hat{V}_{PS}^l|}{\langle \varphi_{lm} | \Delta \hat{V}_{PS}^l | \varphi_{lm} \rangle}, \quad (2.77)$$

e $|\varphi_{lm}\rangle$ são as pseudofunções de onda. As funções $\langle \varphi_{lm} \Delta \hat{V}_{PS}^l |$ são projetores que operam nas funções de onda,

$$\langle \varphi_{lm} \Delta \hat{V}_{PS}^l | \varphi \rangle = \int \varphi_{lm}(\vec{r}) \Delta v_{PS}^l \varphi(\vec{r}) d^3r. \quad (2.78)$$

Agora, ao calcular os elementos de matriz do novo pseudopotencial, temos

$$\langle \varphi_i | \Delta \hat{V}_{sep}^l | \varphi_j \rangle = \sum_{l=0}^{lmax} \sum_{m=-l}^l \langle \varphi_i | \Delta \hat{V}_{PS}^l \varphi_{lm} \rangle \frac{1}{\langle \varphi_{lm} | \Delta \hat{V}_{PS}^l | \varphi_{lm} \rangle} \langle \varphi_{lm} \Delta \hat{V}_{PS}^l | \varphi_j \rangle \quad (2.79)$$

e obtemos integrais que envolvem uma única função $|\varphi\rangle$, ao contrário da expressão 2.75, onde as integrais envolvem pares de funções. Isso leva a ganhos computacionais consideráveis.

Vanderbilt e Blöch mostraram, de forma independente, que não há necessidade de se restringir a forma separável do potencial a apenas um projetor e propuseram a seguinte forma para o termo não-local [41, 42, 36]:

$$\Delta \hat{V}_{sep}^l = \sum_{l=0}^{lmax} \sum_{i,j} B_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|. \quad (2.80)$$

A esses potenciais deu-se o nome de potenciais em forma separável generalizada.

Vanderbilt propôs os pseudopotenciais ultrasuaves redefinindo o operador potencial não local acima como

$$\Delta \hat{V}_{US}^l = \sum_{l=0}^{lmax} \sum_{i,j} D_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}|, \quad (2.81)$$

onde

$$D_{ij}^l = B_{ij}^l + \varepsilon_{il} Q_{ij}^l. \quad (2.82)$$

Pode-se mostrar [41] que para satisfazer a condição de conservação da norma, equação 2.66, é preciso ter $Q_{ij}^l = 0$. Ao se tomar $Q_{ij}^l \neq 0$ essa condição é abandonada. De fato, o vínculo da conservação da norma é responsável pela “dureza” de alguns pseudopotenciais, em especial de estados onde não há elétrons de caroço com o mesmo momento angular, como 2p do oxigênio ou 3d do cobre, por exemplo. Como não há elétrons de caroço com o mesmo momento angular dos elétrons de valência, a função de onda dos elétrons de valência não oscila, uma vez que ela não precisa ser ortogonal a nenhuma função de caroço. Mantendo-se a condição de norma conservada, pseudizar essa função é inútil, não é possível mudar muito sua forma. Nesses casos o pseudopotencial ultrasuave, por não exigir conservação da norma é mais eficiente na pseudização dessas funções. A figura 2.3 (retirada da referência [41]) mostra uma comparação entre a função exata, uma pseudofunção de norma conservada e a pseudofunção ultrasuave de Vanderbilt.

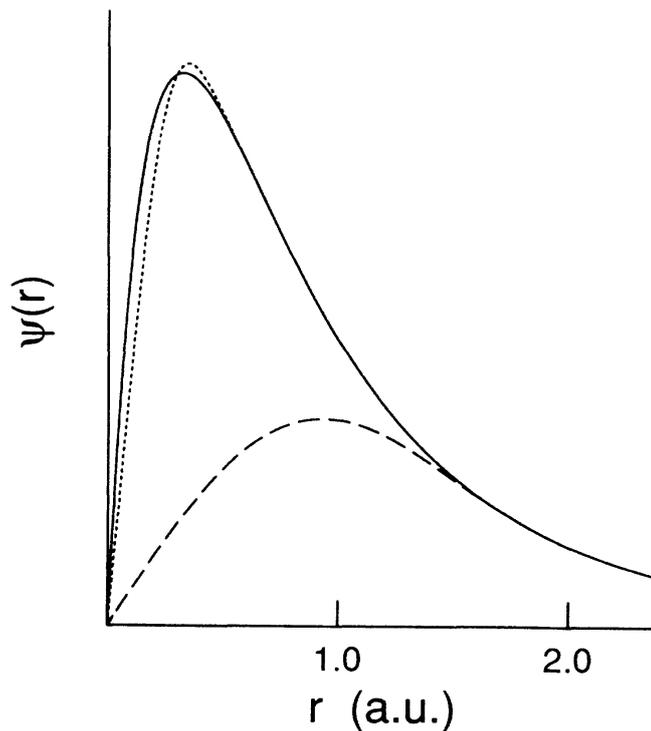


Figura 2.3: Função de onda radial 2p do oxigênio (linha sólida) e as correspondentes pseudofunções de norma conservada (linha pontilhada) e ultrasuave (linha tracejada).

2.7 Mapeamento de Pontos \vec{k} na Zona de Brillouin

Num cálculo autoconsistente, frequentemente é necessário calcular integrais na zona de Brillouin da rede recíproca do cristal. Por exemplo, para se encontrar a densidade eletrônica é necessário calcular a integral

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_n^{est.oc.} \int_{ZB} |\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})|^2 d^3k, \quad (2.83)$$

onde a soma é sobre os estados ocupados e a integral é feita na primeira zona de Brillouin.

Em geral as integrais no espaço recíproco são feitas utilizando-se métodos numéricos. Por exemplo, para calcular uma integral de uma função de uma única variável, poderíamos usar o método trapezoidal [43],

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \cong \frac{h}{2} \left[f(-1) + f(+1) + 2 \sum_{j=1}^{n-1} f(x_j) \right], \quad (2.84)$$

onde $x_j = -1 + jh$ e $h = 2/n$.

Nesse método, usamos uma grade de pontos x_j uniformemente espaçados onde calculamos o valor da função $f(x)$. Na soma, a cada ponto, exceto o primeiro e o último, é dado o mesmo peso. No entanto, nenhuma dessas duas condições é necessária.

Classes de métodos, chamados quadratura gaussiana, têm a forma

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \cong \sum_{j=1}^n c_j f(x_j), \quad (2.85)$$

onde os pontos da grade, x_j , estão relacionados às raízes de polinômios ortogonais e os pesos c_j estão relacionados a integrais envolvendo esses polinômios. Métodos de quadratura gaussiana, em geral, convergem mais rapidamente que o método trapezoidal, ou seja, precisam de um número de pontos, n , menor para chegar próximo do valor exato da integral, dentro de um certo critério de aproximação. Esses métodos podem ser estendidos para integrais multidimensionais, ou seja, podem ser aplicados nos cálculos de integrais na rede recíproca do cristal, como a integral da equação 2.83. Em suma, podemos calcular aproximadamente uma integral calculando a função-integrando num certo conjunto discreto de pontos e somando esses valores com um peso apropriado para cada termo. Esses métodos fornecerão cálculos cada vez mais precisos à medida que aumentarmos o número de pontos discretos que usamos na soma da equação 2.85. E, o mais importante, diferentes escolhas na posição dos pontos discretos e no peso que daremos a cada termo na soma podem produzir grandes diferenças na taxa de convergência da soma em função

do número de pontos escolhidos.

Usando esse método, a integral da equação 2.83 se tornaria

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_n^{est.oc.} \sum_{i=1}^N \left| \varphi_{n, \vec{k}_i}(\vec{r}) \right|^2. \quad (2.86)$$

Diversos métodos para escolher os pontos foram desenvolvidos, como o método de Chadi e Cohen [44], Joannopoulos e Cohen [45], Evarestov e Smirnov [46], mas o mais largamente usado hoje em dia é o método proposto por Monkhorst e Pack [47].

Este método usa apenas pontos na zona de Brillouin irreduzível (IBZ¹²). Pontos que podem ser conectados por operações de simetria do cristal podem ser considerados equivalentes. Uma região da zona de Brillouin que só possui pontos não equivalentes é uma zona de Brillouin irreduzível. A zona de Brillouin completa pode ser obtida através de operações de simetria na zona de Brillouin irreduzível. As funções de onda terão os mesmos valores nesses pontos. Resumidamente o método de Monkhorst e Pack consiste em [48]:

- Defina a sequência de q números

$$u_r = \frac{2r - q - 1}{2q}, \quad (2.87)$$

com $r = 1, 2, \dots, q$.

- Escolha os seguintes q^3 pontos \vec{k} ,

$$\vec{k}_{prs} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3, \quad (2.88)$$

onde \vec{b}_i são os vetores da rede recíproca e u_p e u_s são definidos da mesma forma que u_r .

- Escolha uma zona de Brillouin irreduzível. Se o ponto \vec{k}_{prs} está dentro dessa zona, ele é considerado um ponto especial e seu peso é 1. Se está fora dessa zona, encontre o ponto equivalente a ele dentro da zona irreduzível. Se esse ponto já era um ponto especial, aumente seu peso de 1. Se esse ponto não era um ponto especial, ele agora passa a ser e seu peso é 1.
- Renormalize todos os pesos, dividindo-os por q^3 .

Agora expressões do tipo da equação 2.86 podem ser calculadas usando-se essa grade de pontos especiais.

¹²Irreducible Brillouin Zone

2.8 Densidades de Estado e Imagens Simuladas de STM

A densidade de estados (DOS¹³) é definida como

$$n(\varepsilon) = \sum_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \quad (2.89)$$

onde ε_i é o autovalor do orbital de partícula independente $|\varphi_i\rangle$. O DOS nos fornece a densidade de estados eletrônicos por unidade de energia, ou seja, o número de estados eletrônicos disponíveis num intervalo de energia entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$.

Inserindo uma base ortonormal completa temos

$$n(\varepsilon) = \sum_a n_a(\varepsilon), \quad n_a(\varepsilon) = \sum_i \langle \varphi_i | a \rangle \langle a | \varphi_i \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \quad (2.90)$$

onde $n_a(\varepsilon)$ é a densidade projetada de estados (PDOS¹⁴) nos estados $|a\rangle$. Nesse trabalho, os estados $|a\rangle$ são orbitais atômicos dos elementos envolvidos, ou seja, nióbio, nitrogênio e oxigênio.

Se a base ortonormal completa inserida for uma base de autovetores de posição, temos

$$n(\varepsilon) = \int n(\vec{r}, \varepsilon) d^3r, \quad n(\vec{r}, \varepsilon) = \sum_i \langle \varphi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \varphi_i \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \quad (2.91)$$

onde $n(\vec{r}, \varepsilon)$ é a densidade local de estados (LDOS¹⁵). Note que

$$\int n(\vec{r}, \varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r}), \quad (2.92)$$

onde $f(\varepsilon)$ é a função distribuição de Fermi-Dirac. Ou seja, a integral da LDOS na energia dá a densidade eletrônica do sistema [49, 50].

A microscopia de varredura por tunelamento (STM) fornece informações com resolução atômica sobre as superfícies de semicondutores e metais, tanto limpas quanto com átomos adsorvidos. Um aparelho de STM tem como princípio de funcionamento o fenômeno de tunelamento dos elétrons entre a superfície e a ponta do microscópio [51]. Consiste numa ponta que varre a superfície do material, sendo que entre a ponta e o material é mantida uma diferença de potencial, o que provoca o surgimento de uma corrente de tunelamento entre eles, como ilustrado na figura 2.4. A corrente obtida depende da estrutura eletrônica em cada ponto da superfície, notadamente da LDOS próxima ao nível de Fermi, e das

¹³Density of States

¹⁴Projected Density of States

¹⁵Local Density of States

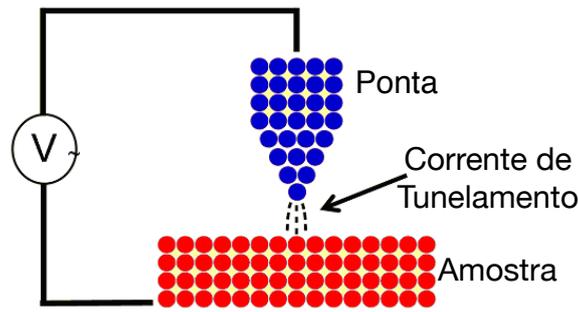


Figura 2.4: Esquema de um aparelho de STM

posições verticais dos átomos que formam a superfície. Portanto, a imagem experimental de STM envolve informação tanto estrutural quanto eletrônica da superfície, que não são facilmente distinguíveis. Sendo assim, a modelagem de superfícies utilizando cálculos *ab initio* pode ser útil no teste de possíveis estruturas, comparando-se STM's simulados a partir dos cálculos com STM's obtidos experimentalmente.

A aproximação de Tersoff-Hamann, utilizada nesse trabalho, é a abordagem mais simples para a obtenção de imagens simuladas de STM a partir do resultado de cálculos *ab initio*. Ela diz que a corrente de tunelamento é proporcional à LDOS na posição da ponta [52, 53, 54]:

$$I(\vec{r}) \propto \int_{\varepsilon_F - eV}^{\varepsilon_F} n(\vec{r}, \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.93)$$

onde V é a diferença de potencial estabelecida entre a ponta e a superfície. Para obtermos a corrente, só precisamos da LDOS na região de vácuo, por onde a ponta do aparelho de STM varreu a superfície. Dessa forma podemos, a partir de resultados dos cálculos *ab initio*, no caso a LDOS, simular resultados de STM e compará-los aos resultados experimentais.

Capítulo 3

Cálculos *Ab Initio*

3.1 Estruturas Periódicas e Supercélulas

O nióbio possui uma estrutura cristalina, ou seja, seus íons estão organizados numa estrutura periódica. No caso do nióbio essa estrutura é do tipo cúbica de corpo centrado (bcc¹). Para realizarmos um cálculo *ab initio* usando DFT precisamos gerar essa estrutura periódica. Ou seja, precisamos especificar um conjunto de átomos localizados dentro de um certo volume, uma célula unitária, que preencha todo o espaço quando repetido em todas as direções. Os vetores que definem essa célula juntamente com as posições dos átomos dentro dessa célula são chamados de *supercélula*. Uma possível supercélula poderia ser um cubo de lado a , onde a é chamado de parâmetro de rede e que, no caso do nióbio, tem o valor de 3,30 Å. Nesse caso a supercélula teria dois átomos, um localizado no centro do cubo e outro localizado num dos vértices, conforme se pode ver na figura 3.1(a), e os vetores que definem a supercélula são $\vec{a}_1 = a(1, 0, 0)$, $\vec{a}_2 = a(0, 1, 0)$, $\vec{a}_3 = a(0, 0, 1)$. Entretanto podemos também escolher uma supercélula com vetores $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, -1)$, $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-1, 1, 1)$ e $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1, -1, 1)$, mostrada na figura 3.1(b), com apenas um átomo localizado na origem. Essa supercélula coincide com uma célula primitiva do cristal, que é a célula com menor volume ou, analogamente, que contém o menor número de átomos, capaz de gerar todo o cristal ao ser repetida em todo o espaço [55, 56, 57]. Na figura 3.1(c), retirada da referência [55], vemos uma superposição de ambas as células: a célula convencional, um cubo de arestas brancas com comprimento a , e a célula primitiva, um romboedro de arestas negras de comprimento $a\sqrt{3}/2$.

A rede recíproca de uma estrutura bcc é uma rede cúbica de face centrada (fcc²) [56, 55]. A primeira zona de Brillouin dessa rede, uma célula primitiva de Wigner-Seitz que é um dodecaedro, é mostrada na figura 3.2, junto com alguns pontos especiais chamados de pontos de alta simetria [58].

¹body-centered cubic

²Face-centered cubic

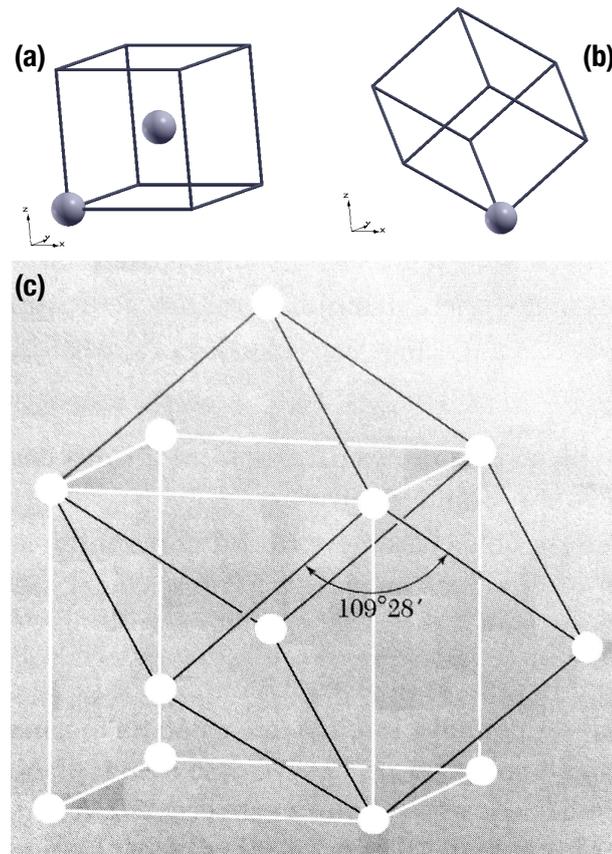


Figura 3.1: (a) Supercélula cúbica que gera o cristal bcc de nióbio. (b) Supercélula romboédrica que gera o cristal bcc de nióbio. (c) Superposição das supercélulas cúbica e romboédrica.

A fim de implementar, computacionalmente, os cálculos *ab initio*, utilizamos o pacote Quantum Espresso, que é uma suíte de códigos computacionais abertos usada em cálculos baseados em DFT[59].

3.2 Testes de Convergência e o Bulk de Nióbio

Um conceito chave em cálculos utilizando-se DFT é convergência. Para encontrarmos a densidade eletrônica do estado fundamental de uma configuração de átomos, utilizando um algoritmo computacional, é necessário realizar uma série de aproximações numéricas: integrais devem ser calculadas escolhendo-se um conjunto finito de pontos, vide seção 2.7, e expansões em séries infinitas de Fourier devem ser truncadas em séries finitas, vide seção 2.5. Em cada aproximação numérica é possível encontrar uma solução cada vez mais próxima da solução exata usando-se mais recursos computacionais. Um cálculo bem convergido é aquele onde a solução obtida, utilizando-se essas aproximações numéricas, se aproxima da solução que teríamos obtido se tais aproximações não fossem feitas.

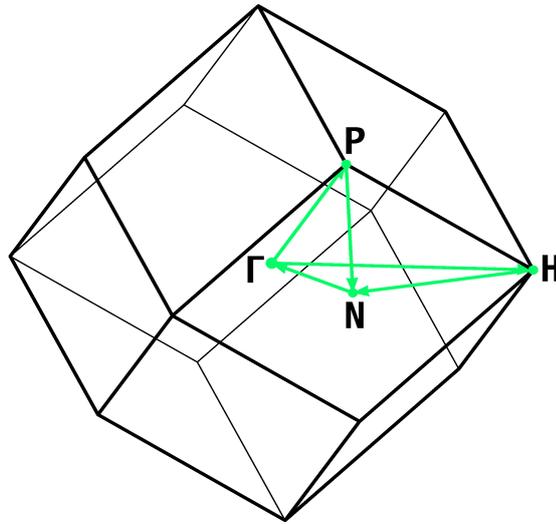


Figura 3.2: Zona de Brillouin de uma rede bcc, com alguns pontos de alta simetria.

Conforme dissemos na seção 2.7, a escolha do conjunto de pontos na zona de Brillouin foi feita utilizando-se o método mais largamente usado atualmente, a abordagem de Monkhorst-Pack [47]. Para usarmos esse método, basta especificarmos quantos pontos devem ser usados em cada direção da rede recíproca do cristal. Em cálculos que envolvam supercélulas que tem o mesmo comprimento em cada direção, e portanto o mesmo comprimento para cada vetor da rede recíproca, toma-se o mesmo número de pontos em cada direção. Se M pontos são tomados em cada direção, dizemos que realizamos um cálculo com $M \times M \times M$ pontos k . Quanto maior o número M de pontos k , mais acurado, ou convergido, será nosso cálculo, mas, evidentemente, maior será o “custo” computacional do mesmo. Realizamos cálculos da energia total do bulk de nióbio, gerado através do método da supercélula descrito na seção anterior, para diversos valores do parâmetro de rede da estrutura bcc e com diferentes valores de M . Esperamos que, para um determinado valor de M , o valor do parâmetro de rede que minimiza a energia coincida com o valor experimental do parâmetro de rede do nióbio, que é $3,30 \text{ \AA}$. Vemos na figura 3.3(a) que isso ocorre para todos os valores de M testados, o que é uma boa indicação de convergência dos cálculos. Entretanto, é um fato bem conhecido em cálculos que utilizam DFT que a diferença de energia entre duas configurações atômicas converge mais rapidamente que a energia total dessas configurações. Isso ocorre porque para um conjunto particular de pontos k há uma diferença sistemática entre as integrais calculadas numericamente e os valores exatos dessas integrais. Ao calcularmos a diferença de energia entre duas configurações esse erro sistemático se anula. Assim, se a inclinação das retas tangentes às curvas de diferentes M forem aproximadamente iguais para um determinado valor do parâmetro de rede podemos considerar nosso cálculo convergido. Isso não ocorre

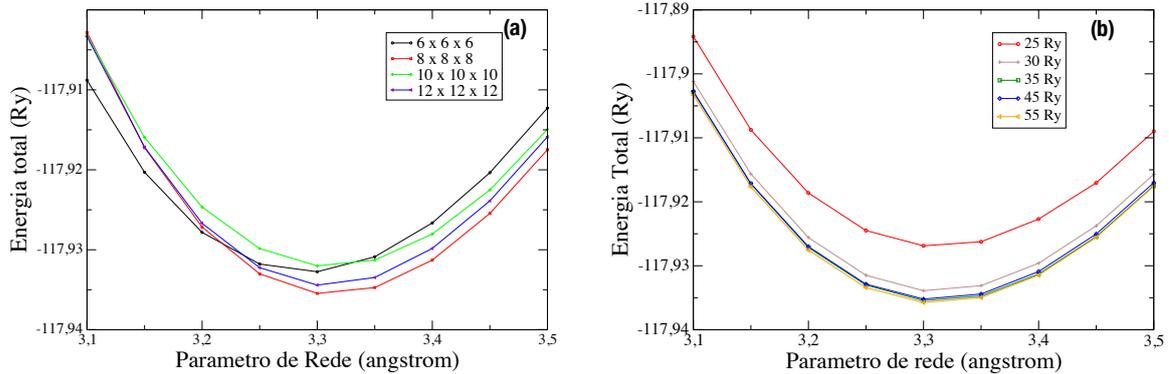


Figura 3.3: (a) Energia total do Nb-bulk (bcc) em função do parâmetro de rede adotado para diversos valores de M , em cálculos utilizando-se $M \times M \times M$ pontos na rede recíproca. (b) Energia total do Nb-bulk (bcc) em função do parâmetro de rede adotado para diversos valores da energia de corte.

para $M=6$, portanto consideramos o cálculo convergido para $M=8$.

A escolha da energia de corte que determina onde a expansão em ondas planas dos orbitais de Kohn-Sham deve ser truncada, vide seção 2.5, segue um método similar à escolha do número M de pontos k no espaço recíproco. Realizamos cálculos da energia total do bulk de nióbio para diversos valores do parâmetro de rede da estrutura bcc e com diferentes valores de energia de corte. Novamente obtivemos um mínimo para a energia total no valor do parâmetro de rede experimental de $3,30 \text{ \AA}$, conforme vemos na figura 3.3(b). As inclinações das retas tangentes às curvas são aproximadamente iguais para todos os valores de energia de corte testados, assim consideramos o cálculo convergido para energia de corte de 25 Ry.

Em suma, a partir dos testes realizados optamos por utilizar uma energia de corte de 25 Ry e uma grade de $8 \times 8 \times 8$ pontos no espaço recíproco seguindo a abordagem de Monkhorst-Pack [47]. Com esses valores obtivemos um parâmetro de rede de $3,30 \text{ \AA}$ e uma estrutura de bandas que apresenta um caráter metálico, conforme se pode ver na figura 3.7(a), ambos em boa conformidade com resultados prévios, experimentais e teóricos [60, 61].

3.3 Modelo de Slab e Superfície Limpa de Nb(100)

Para estudarmos uma superfície, nosso modelo ideal seria uma fatia do material que fosse infinita em duas dimensões, porém finita ao longo da direção normal à superfície. Para montarmos esse modelo, chamado modelo de slab, nos aproveitamos da periodicidade do bulk de nióbio em duas dimensões, abandonando sua periodicidade na direção

normal à superfície desejada. A ideia está ilustrada na figura 3.4, na qual a supercélula contém átomos apenas numa fração da direção vertical. Os átomos na porção inferior da

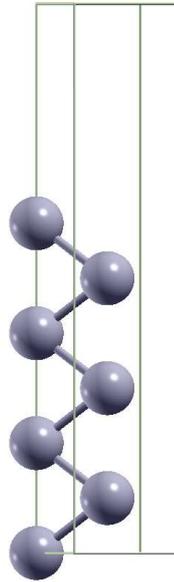


Figura 3.4: Supercélula que gera a superfície Nb(100) no modelo de slab.

supercélula a preenchem totalmente nas direções x e y , mas há espaço vazio (chamado de espaço de vácuo) na porção superior da supercélula. Quando esta supercélula é repetida nas três dimensões, em todo o espaço, temos o chamado modelo de slab, como mostrado na figura 3.5(a). O espaço de vácuo, que separa imagens periódicas do slab na direção z , deve ser suficientemente grande de modo a permitir que a densidade eletrônica do material se anule nesse vácuo, de forma que a parte superior do slab não tenha nenhuma influência na parte inferior do próximo. Em outras palavras, a superfície superior da fatia de nióbio não deve interagir com a superfície inferior da fatia de nióbio do slab imediatamente acima. A figura 3.5(b) mostra três slabs que modelam a superfície Nb(100) com 7 monocamadas de nióbio e um vácuo de aproximadamente 7 \AA . Uma fatia com 7 monocamadas de nióbio teria uma espessura de, aproximadamente, 10 \AA . Uma superfície real envolveria uma fatia de material muito mais espessa que isso o que nos leva à questão de qual seria o número suficiente de monocamadas para o modelo de slab. Obviamente, quanto mais monocamadas melhor, entretanto isso levaria a um custo computacional mais alto. Na prática, o número de monocamadas deve ser suficientemente grande de forma que as camadas mais internas não sofram relaxação durante um cálculo que permita relaxação estrutural, ou seja, que permita que as posições relativas dos átomos da supercélula mudem. Em outras palavras, as monocamadas mais centrais do slab devem se manter à mesma distância que as monocamadas do bulk se mantém, ou seja, meio parâmetro de rede, que no caso do nióbio é de $1,65 \text{ \AA}$. Assim podemos supor que as monocamadas centrais já representam o bulk de nióbio e o slab pode representar satisfatoriamente uma fatia real do material.

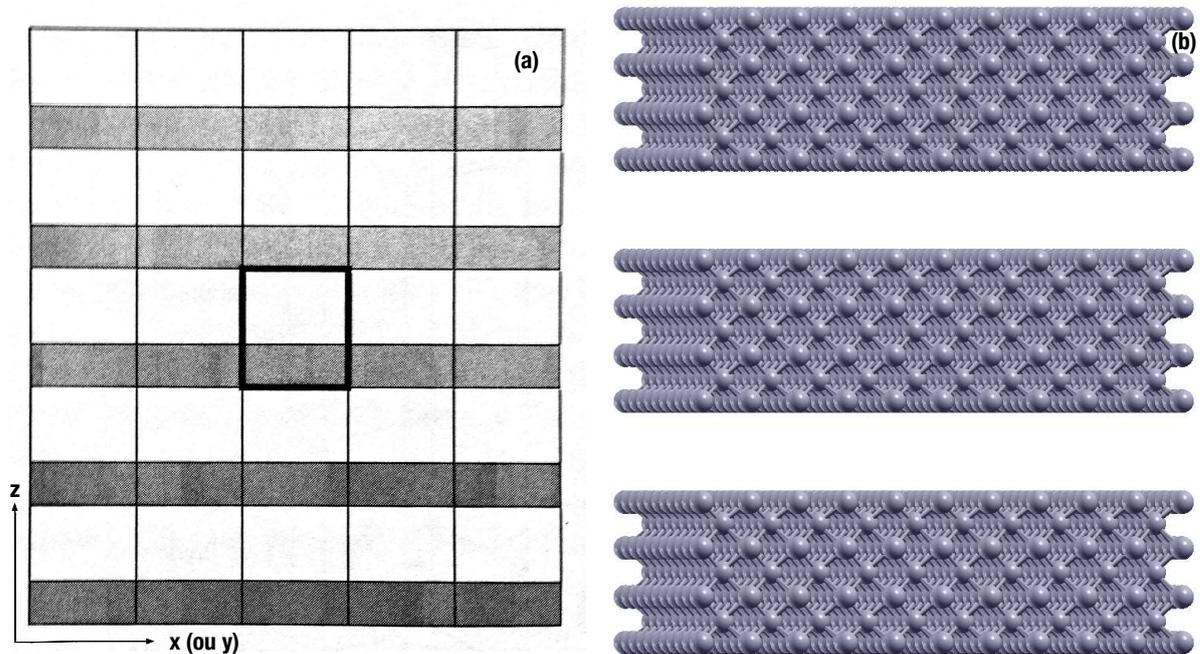


Figura 3.5: (a) Ilustração bi-dimensional mostrando 25 réplicas da supercélula destacada por linhas espessas. As áreas escuras (claras) da supercélula indicam as regiões ocupadas por átomos (vácuo). O retângulo central com arestas destacadas representa uma supercélula. (b) Modelo de slab para superfície Nb(100). Três slabs com 7 monocamadas de nióbio, com uma região de vácuo de 7 Å para cada slab.

A rede recíproca de uma estrutura de slab tem como célula unitária primitiva de Wigner-Seitz, a primeira zona de Brillouin, um paralelepípedo com uma altura muito menor que comprimento e largura. Essa zona de Brillouin é aproximada por uma zona bidimensional, como se vê na figura 3.6.

Ao construirmos o slab de nióbio fizemos testes relativos ao número de monocamadas utilizadas e ao tamanho do vácuo. A tabela 3.1 mostra as distâncias entre a monocamada i e a monocamada j (δ_{ij}), com números menores se referindo a camadas mais superiores. Como dito anteriormente, as distâncias entre as monocamadas centrais devem ser

	δ_{12}	δ_{23}	δ_{34}	δ_{45}	δ_{56}	δ_{67}
5 monocamadas	1,44	1,68				
7 monocamadas	1,46	1,67	1,67			
9 monocamadas	1,47	1,64	1,71	1,64		
11 monocamadas	1,45	1,65	1,71	1,60	1,68	
13 monocamadas	1,45	1,65	1,69	1,61	1,67	1,64

Tabela 3.1: Distância entre as monocamadas, em angstrom, para os slabs de diferentes monocamadas

próximas a meio parâmetro de rede, ou seja 1,65 Å. Na geometria de equilíbrio as relaxações atômicas são mais localizadas nas camadas mais superiores da estrutura. A

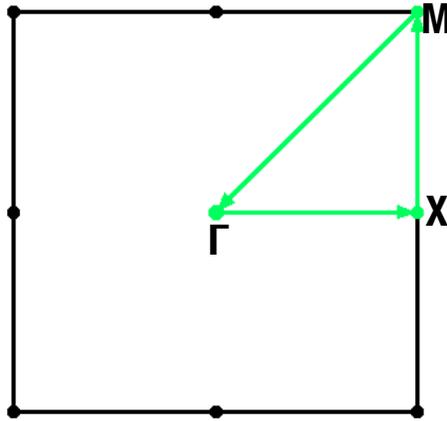


Figura 3.6: Zona de Brillouin bidimensional do modelo de slab, com alguns pontos de alta simetria.

distância vertical, ao longo da direção $[100]$, entre a camada superior de átomos de nióbio e a primeira sub-camada de átomos de nióbio se reduz em 12%, em comparação com a distância inter-planar do bulk de nióbio (1,65 Å), enquanto as outras distâncias inter-planares estão próximas daquela da fase bulk de nióbio. Considerando esse resultado, optamos por utilizar um slab contendo 7 monocamadas.

Em relação ao vácuo na supercélula, que separa os slabs, testamos até 13 Å e optamos por utilizar um vácuo de aproximadamente 10 Å, onde a densidade eletrônica já era nula no meio da região de vácuo.

Portanto, modelamos a superfície com plano de clivagem perpendicular à direção $[100]$, Nb(100), através do modelo de slab com uma supercélula (1×1) , no plano xy , ou seja, uma face horizontal que é um quadrado de lado a (parâmetro de rede do bulk de nióbio), e com uma altura de, aproximadamente, $6a$, na direção z . Essa supercélula contém sete átomos de nióbio, figura 3.4, e modela uma superfície que chamamos de Nb(100)- (1×1) .

Nossa banda eletrônica do bulk de nióbio (fase bcc) apresenta um caráter metálico (figura 3.7 (a)), em concordância com resultados prévios, teóricos e experimentais [60, 61]. Esse caráter metálico foi reforçado devido à formação de estados de superfície na Nb(100)- (1×1) , como se pode ver pela estrutura de bandas e pela densidade de estados (DOS) na figura 3.7(b), ou seja, há um aumento na densidade de estados (metálicos) no nível de Fermi.

A periodicidade da superfície (1×1) foi caracterizada através de imagens simuladas de STM para os estados ocupados e vazios, figuras 3.8(a) e 3.8(b), respectivamente. O sítio mais brilhante está sobre os átomos de nióbio de primeira monocamada.

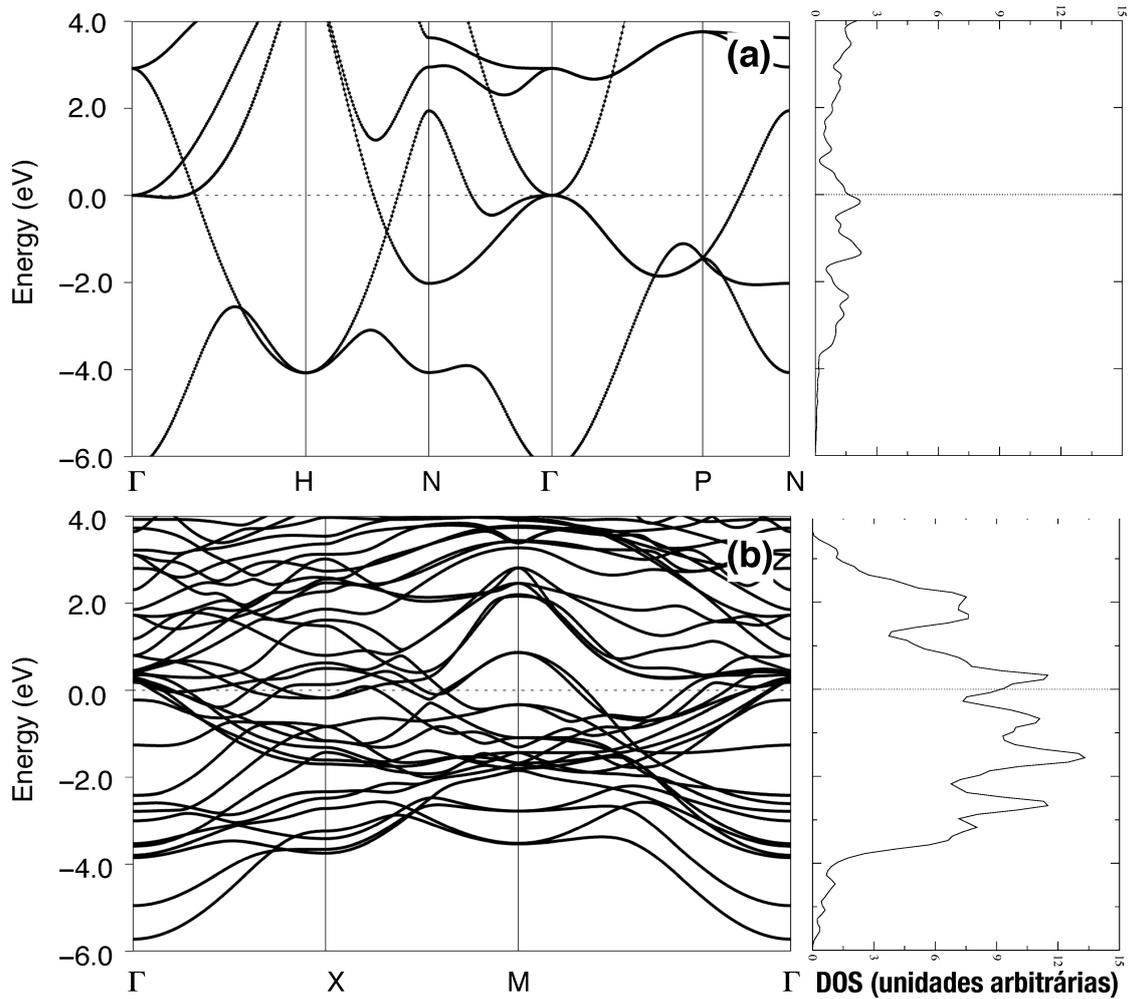


Figura 3.7: (a) Estrutura eletrônica e DOS do Nb-bulk e (b) da superfície limpa do Nb(100)-(1×1). Os pontos especiais são aqueles das figuras 3.2 e 3.6

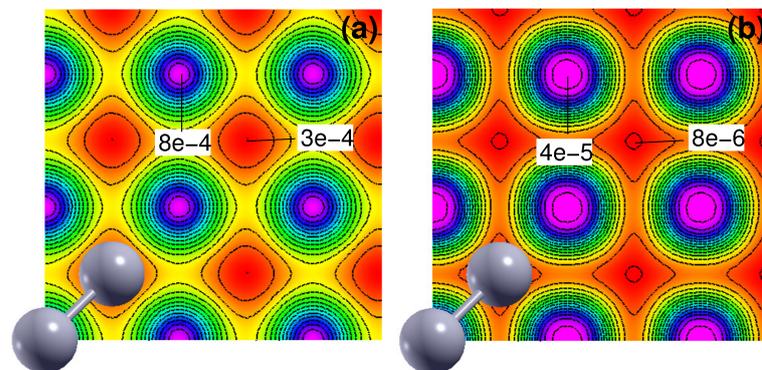


Figura 3.8: Imagens simuladas de STM da superfície limpa Nb(100)-(1×1), (a) estados ocupados, no intervalo de $E_F - 0,03$ eV a E_F e (b) estados desocupados, no intervalo de E_F a $E_F + 0,03$ eV. As densidades eletrônicas estão em e/bohr^3 .